

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 751 162 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
02.01.1997 Bulletin 1997/01

(51) Int Cl⁶: C08G 18/61, A61K 7/48,
A61K 7/06

(21) Numéro de dépôt: 96401141.5

(22) Date de dépôt: 28.05.1996

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL PT

• Mondet, Jean
93600 Aulnay-sous-Bois (FR)

(30) Priorité: 27.06.1995 FR 9507731

(74) Mandataire: Miezputen, Laurent
L'OREAL
Département Propriété Industrielle
Centre Charles Zvialk
90, rue du Général Roguet
92583 Clichy Cedex (FR)

(71) Demandeur: L'OREAL

75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:

• Mougin, Nathalie
75011 Paris (FR)

(54) Utilisation dans et pour la fabrication de compositions cosmétiques ou dermatologiques de polycondensats séquencés polyuréthanes et/ou polyurées à greffons siliconés

(57) La présente invention concerne l'utilisation dans et pour la fabrication de compositions cosmétiques ou dermatologiques, notamment dans le domaine capillaire, du maquillage et des produits de soin ou d'hygiène de polycondensats séquencés polyuréthanes et/ou polyurées comportant une chaîne constituée par la répétition d'au moins une séquence polyuréthane et/ou polyurée -[-M-] comportant un greffon polysiloxane.

Ils sont de préférence multiséquencés et comportent une chaîne constituée également par la répétition d'une séquence polyuréthane et/ou polyurée -[-N-] comportant des groupes non-ioniques et/ou des groupes ioniques et/ou d'une séquence polyuréthane et/ou polyurée -[-G-] comportant des oligomères de polymères organiques et/ou d'une séquence -[-L-] polysiloxane.

EP 0 751 162 A1

Description

La présente invention concerne l'utilisation dans et pour la fabrication de compositions cosmétiques ou dermatologiques, notamment dans le domaine capillaire, du maquillage et des produits de soin ou d'hygiène de polycondensats séquencés polyuréthanes et/ou polyurées comportant une chaîne constituée par la répétition d'au moins une séquence polyuréthane et/ou polyurée {-M-} comportant un grefton polysiloxane.

Il est d'usage courant de mettre en œuvre dans des formulations cosmétiques des polymères organiques filmogènes pour apporter des propriétés de maintien et de fixation des cheveux dans les produits de coiffage rincés et non rincés, des propriétés de gainage des cils dans les mascaras, des propriétés de revêtement protecteur dans les vernis à ongles ou les produits de soin de la peau ainsi que des propriétés d'adhésion dans les produits de maquillage tels que les poudres compactées, les fonds de teint, les eye-liners ou les produits de soin de la peau.

Ces différentes propriétés sont généralement liées aux caractéristiques filmogènes du polymère organique en particulier les propriétés mécaniques et l'énergie de surface (adhésion).

Il est également d'usage courant d'utiliser des silicones sous forme d'huiles, de gommes ou de cires pour apporter en plus, aux matières kératiniques traitées, des propriétés de surface telles que la brillance dans le domaine des produits capillaire, des mascaras ou des vernis à ongles, la lubrification, la rémanence vis à vis de l'eau, la douceur au toucher sans aspect gras. L'utilisation de silicones plus ou moins fluides permet d'obtenir ces propriétés mais leur dépôt sur les cheveux, les ongles, les cils ou la peau n'est pas durable du fait qu'ils présentent des propriétés mécaniques insuffisantes.

Ces dernières années, un intérêt tout particulier s'est manifesté pour la réalisation de compositions cosmétiques filmogènes contenant l'association d'un ou plusieurs polymères organiques filmogènes avec une ou plusieurs silicones.

Cependant, ces associations n'apportent pas l'additivité des propriétés spécifiques à chaque constituant de ces associations.

En effet, les silicones les plus performantes à savoir les polydiméthylsiloxanes et les polyméthylphénylsiloxanes sont incompatibles avec la plupart des polymères organiques dans la formulation. D'autre part, pour que ces associations puissent apporter les propriétés attendues, il faut que les mélanges de ces constituants conduisent à une stratification après application et séchage. Le polymère filmogène doit aller au contact direct avec le cheveu, le cil, l'ongle ou la peau et apporter une bonne adhésion tandis que la silicone doit, de préférence, aller en surface pour y apporter ses caractéristiques de brillance, de lubrification, de toucher doux et de rémanence vis-à-vis de l'eau. Il est donc difficile, par simple mélange des polymères filmogènes et des silicones dans une formulation, d'obtenir à la fois une bonne compatibilité des constituants et l'additivité de leurs propriétés.

Pour surmonter ces inconvénients, on connaît des polycondensats multiséquencés dont la chaîne est constituée d'au moins une séquence polyuréthane et/ou polyurée et comportant des groupements anioniques ou cationiques et d'au moins une séquence polysiloxane. Ils sont décrits dans la demande de brevet EP-A-0 636 361. Pour obtenir de bonnes propriétés de surface spécifiques aux silicones, ces copolymères multiséquencés doivent comporter une quantité importante de séquences polysiloxanes dans la chaîne qui a pour inconvénient de diminuer les propriétés filmogènes et notamment mécaniques recherchées pour les diverses applications cosmétiques (film trop mou ou élastomères). D'autre part, ce type de copolymère n'est utilisé qu'en dispersion aqueuse sous forme de pseudo-latex; ce qui limite considérablement les possibilités de les utiliser dans d'autres formes de formulations telles que des solutions organiques ou hydroorganiques et notamment de préparer des formulations anhydres comme des rouges à lèvres, des mascaras water-proof, des poudres de maquillage.

La demanderesse a découvert de manière suprenante une nouvelle famille de polycondensats séquencés dont la chaîne est constituée par la répétition d'au moins une séquence polyuréthane et/ou polyurée comportant un grefton polysiloxane.

Les polymères selon la présente invention, apportent de bonnes caractéristiques d'adhésion sur les cheveux, les cils, les ongles et la peau. Ils permettent d'obtenir des dépôts ou revêtements très rémanents à l'action de l'eau ou de l'eau en présence de tensio-actifs. Ces dépôts présentent en outre en surface les caractéristiques des silicones à savoir la brillance, la lubrification, la rémanence, la douceur au toucher. Ces dépôts peuvent conserver des propriétés mécaniques intéressantes lorsque les polymères de l'invention sont utilisés seuls ou en association avec d'autres polymères organiques.

Les polycondensats polyuréthanes et/ou polyurées à greffons siliconés de l'invention permettent d'obtenir une bonne additivité des propriétés filmogènes des polyuréthanes et/ou polyurées et des caractéristiques de surface des silicones.

Ils présentent également par rapport aux polycondensats polyuréthane et/ou polyurées à séquences siliconées de l'art antérieur, des propriétés de surface conferées par les silicones sensiblement améliorées telles que la brillance, la lubrification, le toucher doux, la rémanence vis-à-vis de l'eau sans affecter les propriétés filmogènes du polymère.

Les polycondensats séquencés selon l'invention présentent l'avantage d'être compatibles avec des silicones traditionnelles et/ou d'autres polymères organiques additionnels présents également dans une même formulation. Ils

permettent par leur chaîne greffée par des silicones de rendre compatibles ces silicones classiques en association avec ces polymères organiques additionnels.

Ils peuvent être de nature anionique, cationique, amphotère ou non-ionique et sont insolubles dans l'eau. Leur structure permet non seulement leur utilisation dans des dispersions aqueuses sous forme de pseudo-latex dont la définition sera donnée plus loin mais permet également leur utilisation en solution dans un solvant organique ; ce qui donne lieu à de plus grandes possibilités de formulations cosmétiques.

Les polycondensats séquencés polyuréthanes et/ou polyurées selon l'invention sont caractérisées par le fait que leur chaîne est constituée par la répétition d'au moins une séquence $\{ -M- \}$ polyuréthane et/ou polyurée comportant un greflon polysiloxane.

10 Les poids moléculaires moyens en nombre des polycondensats polyuréthanes et/ou polyurées greffés siliconés peuvent varier dans de larges limites, de préférence entre 2.000 et 500.000 mais plus préférentiellement entre 3.000 et 250.000.

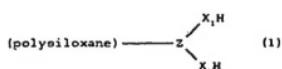
15 Les polycondensats selon l'invention sont préférentiellement multiséquencés et leur chaîne est constitué également par la répétition d'une séquence $\{ -N- \}$ de polyuréthane et/ou polyurée comportant des groupes non-ioniques et/ou des groupes anioniques, cationiques ou amphotères et/ou par la répétition d'une séquence $\{ -G- \}$ de polyuréthane et/ou de polyurée comportant des oligomères de polymères organiques.

Les polycondensats selon l'invention peuvent également comporter dans leur chaîne la répétition d'une séquence polysiloxane $\{ -L- \}$.

20 Les différentes séquences $\{ -M- \}$, $\{ -N- \}$, $\{ -G- \}$ et $\{ -L- \}$ constituant la chaîne des polycondensats multiséquencés de l'invention sont réparties, de préférence, de façon aléatoire.

Pour une bonne compréhension de l'exposé qui va suivre, et en particulier de la définition des formules données, on commencera par expliquer, mais seulement dans ses grandes lignes directrices, le procédé général de synthèse des polycondensats séquencés de l'invention. Les détails du procédé seront données plus loin. De même, seront précisées ultérieurement les significations et valeurs de certains radicaux et autres paramètres, qui n'apparaîtront donc dans la partie introductive donnée maintenant qu'à titre symbolique et par commodité.

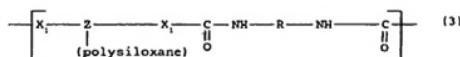
25 Les polycondensats conformes à l'invention peuvent être préparés selon un procédé comportant au moins une étape de réaction classique de polycondensation entre (i) un oligomère polysiloxane présentant une fonction diol ou diamine sur une seule extrémité et de formule :



et (ii) un diisocyanate de formule :



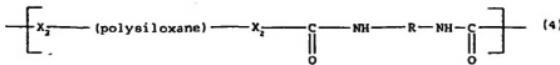
On obtient un polycondensat constitué par la répétition d'une séquence polyuréthane et/ou polyurée greffée par un polysiloxane répondant à la formule :



50 Dans les formules (1), (2) et (3), X_1 représente, séparément ou conjointement, $-O-$ ou $-NH-$ et Z un radical trivalent hydrocarboné pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène, le soufre, l'azote.

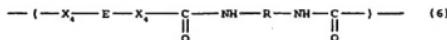
Si l'on souhaite obtenir des polycondensats multiséquencés dont la chaîne comporte également la répétition d'une séquence polysiloxane, on fait réagir dans cette même étape un polymère polysiloxane présentant une fonction hydroxy ou amine aux extrémités de sa chaîne (i.e : un α,ω -dihydroxypropylsiloxane, un α,ω -diaminopolysiloxane ou un α,ω -alcoolaminopolysiloxane) avec le diisocyanate en quantité suffisante pour réagir avec les deux types d'oligomères polysiloxanes réactifs.

55 On obtient ainsi un polycondensat multiséquencé comportant en plus dans la chaîne la répétition d'une séquence polysiloxane de formule :



Si l'on souhaite obtenir des polycondensats multiséquences dont la chaîne est étendue par la répétition d'une séquence $[-N-]$: polyuréthane et/ou polyurée comportant des groupes non-ioniques et/ou des groupes ioniques et/ou d'une séquence $[-G-]$: de polyuréthane et/ou polyurée comportant des oligomères de polymère organique, on couple les chaînes du polycondensat obtenu précédemment au moyen d'un agent couieur (en quantité variable choisie en fonction de la longueur de la chaîne finale désirée) choisi parmi les diols et/ou les diamines et/ou les alcoolamines, de manière à obtenir finalement un nouveau polycondensat de plus longue chaîne comportant des groupes ioniques et/ou des groupes non-ioniques et/ou des oligomères de polymère organique.

Dans la deuxième étape, les fonctions alcools et/ou amines de l'agent couieur que l'on peut ici symboliser de manière commode par $\text{OH}-\text{B}-\text{OH}$, $\text{NH}_2-\text{B}-\text{NH}_2$, $\text{NH}_2-\text{B}-\text{OH}$, $\text{OH}-\text{E}-\text{OH}$, $\text{NH}_2-\text{E}-\text{NH}_2$, $\text{NH}_2-\text{E}-\text{OH}$) viennent alors réagir, et ceci selon les mêmes mécanismes que ceux exposés pour la première étape, soit avec les fonctions isocyanates portées en bout de chaîne par le polycondensat greffé siliconé obtenu ci-dessus, soit avec des fonctions isocyanates portées par du diisocyanate libre, lorsque ce dernier a été introduit en excès stoechiométrique lors de la première étape, donnant ainsi naissance dans la chaîne (plus longue) du nouveau polycondensat obtenu à une succession de motifs uréthane et/ou urée, c'est-à-dire à des séquences de type polyuréthane et/ou polyurée symbolisables par les formules :



dans lesquelles X_2 et X_4 représentent $-\text{O}-$ ou $-\text{NH}-$, et x est une valeur correspondant substantiellement au nombre de moles d'agent couieur mis en œuvre dans la réaction.

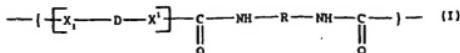
35 Comme indiqué précédemment, on obtient donc ainsi finalement un polycondensat multiséquence constitué par la répétition de séquences grefées siliconées de formule (3), éventuellement de séquences polysiloxane (4) et/ou de séquences polyuréthane et/ou polyurée de formule (5) et/ou de formule (6).

Les agents coupleurs correspondant à la formule (5) (c'est-à-dire en fait le radical B) peuvent comporter des groupements chimiquement anionisables ou cationisables, c'est-à-dire des groupements qui, et respectivement, lorsqu'ils sont soumis à l'action d'une base, donnent des groupements anioniques (c'est le cas par exemple des groupements carboxyliques) et lorsqu'ils sont soumis à l'action d'un acide, donnent des groupements cationiques (cas par exemple d'une amine tertiaire). La neutralisation des groupements anionisables (respectivement cationisables) par la base (respectivement par l'acide) peut alors être, au choix, soit partielle soit totale, selon les quantités d'agents neutralisants mis en œuvre.

45 Le caractère ionisable (et ionisé après neutralisation) du polycondensat permet ainsi de s'affranchir de l'emploi d'agents tensio-actifs lors de la préparation des pseudo-latex correspondants (autodispersibilité). Ces pseudo-latex sont obtenus selon les méthodes classiques et connues de préparation des pseudo-latex, sous réserve toutefois de certaines particularités qui seront mentionnées plus en détails par la suite. En particulier, on peut souligner à nouveau que les pseudo-latex conformes à l'invention présentent un caractère ionique plus ou moins marqué.

50 Les autres agents coupleurs correspondant à la formule (6) (c'est-à-dire en fait le radical E) sont des oligomères d'un polymère organique comportant une fonction diol, diamine ou alcoolamine en extrémité de chaîne.

De préférence, la séquence polyuréthane et/ou polyurée $[-M-]$ comportant un greffon polysiloxane répond à la formule générale (I) suivante :



5

dans laquelle :

X₁ représente, séparément ou conjointement, -O- ou -NH- ;

10

D est un segment de formule :

15



Z est un radical trivalent hydrocarboné pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène, le souffre, l'azote ;

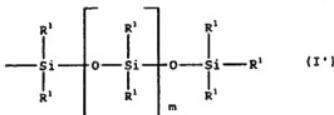
Q est un segment polysiloxane ;

20

R (qui n'est autre que le motif du diisocyanate tel que mentionné ci-dessus) est un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylénés de type aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique.

De préférence, le segment polysiloxane Q répond à la formule générale (I') suivante :

25



30

où R¹, identiques ou différents sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés, hydrohalogénocarbonés ou perhalogénés monovalents en C₁-C₂₀, exempts ou substantiellement exempts d'insaturations éthyéniques, et d'autre part les radicaux aromatiques, et m est un nombre entier tel que le poids moléculaire moyen mesuré en sommet de pic G.P. C du segment polysiloxane soit compris entre 300 et 50.000, de préférence entre 500 et 20.000.

De préférence, Z est un radical trivalent choisi parmi les radicaux alkyle ou alkoxy du type:

40



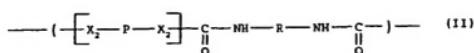
où n a représente un nombre entier allant de 1 à 10.

45

A titre de radicaux R¹ convenant dans le cadre de l'invention, on peut plus particulièrement citer les radicaux alkyle, et notamment les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, pentyle, hexyle, octyle, décyle, dodécyle et octadécyle, les radicaux cycloalkyle, en particulier le radical cyclohexyle, les radicaux aryle, notamment phényle et naphtyle, les radicaux arylalkyle, notamment benzyle et phényléthyle, ainsi que les radicaux tolyle et xylyle. On notera que, selon l'invention, il est important que le segment polysiloxane soit exempt, ou substantiellement exempt, de motifs du type Si-H ou Si-R¹ dans lequel R¹ représenterait un radical présentant des insaturations éthyéniques, et ceci de manière à éviter toute réticulation intempestive du polycondensat sur lui-même.

Concernant maintenant les séquences polysiloxanes [-L-] entrant dans la constitution des polycondensats qui sont utilisés dans le cadre de l'invention, celles-ci répondent, de préférence à la formule générale (II) suivante :

55

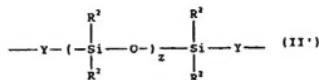


dans laquelle :

- P est un segment polysiloxane ;
- X₂ représente, séparément ou conjointement, -O- ou -NH- ;
- 5 - et R (qui n'est autre que le motif du diisocyanate tel que mentionné ci-dessus) est un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes de type aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique.

De préférence, le segment polysiloxane P répond à la formule générale (II') suivante :

10



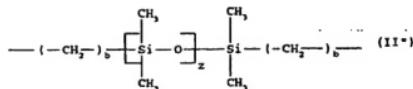
15

dans laquelle les radicaux R², qui peuvent être identiques ou différents, ont la même signification que celle de R¹ définie ci-dessus, Y représente un radical hydrocarboné divalent pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène, le soufre ou l'azote et z un nombre entier tel que le poids moléculaire moyen mesuré en sommet de pic G.P.C. du segment polysiloxane soit compris entre 300 et 50.000, de préférence entre 500 et 20.000.

20 De préférence, Y est un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes de formule -(CH₂)_b-, dans laquelle b représente un nombre entier pouvant être compris entre 1 et 10.

Selon un mode particulièrement préféré de l'invention le segment polysiloxane P présent dans les polycondensats répond à la formule (II'') suivante :

25

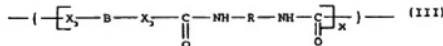


30

dans laquelle b et z sont des valeurs telles que définies ci-avant.

Concernant les séquences polyuréthanes et/ou polymères {-N-} pouvant rentrer dans la constitution des polycondensats de l'invention, celles-ci répondent de préférence à la formule générale (III) suivante :

40



dans laquelle :

- X₃ représente, séparément ou conjointement, -O- ou -NH- ;
- 45 - R (qui, comme ci-avant pour la formule (I), n'est autre que le motif du diisocyanate utilisé pour conduire la réaction de condensation) est tel que défini ci-dessus pour les séquences de formule (I) ;
- x (qui, comme indiqué précédemment dans la description correspond substantiellement au nombre de moles d'agents coupleurs utilisées dans le procédé de synthèse du polycondensat) est un nombre entier pouvant varier de 1 à 10, et de préférence de 1 à 4,
- 50 - et B (qui n'est autre que le motif apporté par l'agent coupleur tel que mentionné ci-avant) est un radical hydrocarboné divalent porteur d'une charge ionique, positive ou négative, ou bien un radical hydrocarboné divalent non-ionique.
- 55 - et X₃ représente, séparément ou conjointement, -O- ou -NH- ;

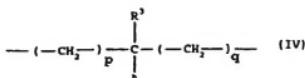
A titre de radicaux B porteurs de groupements anioniques (i.e de charges négatives), on peut plus particulièrement citer ceux qui sont porteurs de groupement présentant une ou des fonction(s) carboxylique(s) et/ou une ou des fonction

(s) sulfonique(s), lesdites fonctions carboxyliques et/ou sulfoniques étant neutralisées partiellement ou totalement par une base minérale ou organique, comme cela sera expliqué plus en détails par la suite.

Ainsi, parmi les radicaux B divalents porteurs de fonctions carboxyliques ou sulfoniques convenant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention, on peut mentionner ceux de formule (IV) :

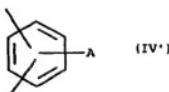
5

10



dans laquelle R³ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₃, A une fonction acide carboxylique (-COOH) ou acide sulforique (-SO₃H) ou un sel desdites fonctions acides (fonctions carboxylate et sulfonate, respectivement), et p et q, qui peuvent être identiques ou différents, des nombres entiers compris entre 1 et 5, et ceux de formule (IV) :

20

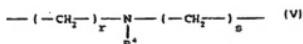


25 dans laquelle A a la signification ci-dessus.

A titre de radicaux B porteurs de groupements cationiques (i.e de charges positives), on peut plus particulièrement citer ceux qui sont porteurs de groupements de type amines tertiaires, lesdites amines tertiaires étant, pour partie ou totalement, soit neutralisées (présence de motifs -NH⁺) soit quaternarisées, soit bétainisées, comme cela sera expliqué plus en détails par la suite.

30 Ainsi, parmi les radicaux B divalents porteurs de fonctions amines tertiaires cationisables convenant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention, on peut mentionner ceux de formule :

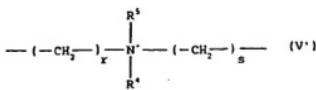
35



dans laquelle R⁴ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₄, et r et s deux nombres entiers, identiques ou différents, qui peuvent être compris entre 1 et 10.

40 Sous forme neutralisée, quaternisée ou bétainisée, les radicaux B ci-dessus deviennent alors :

45



50 formule dans laquelle R⁴ a la signification ci-dessus, et R⁵ représente soit l'hydrogène (neutralisation) soit un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₁₀ ou un cycle aromatique (quaternisation) ; soit un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₁₀, porteur d'un groupe carboxylate ou sulfonate (bétainisation).

A titre de radicaux B non-ioniques, on peut citer les motifs apportés par les α,ω-diols alaphatiques, cycloaliphaticques ou aromatiques tels que l'éthyléneglycol, le propyléneglycol, le 1,4-butanediol, le cyclohexanediméthanol ; les α,ω-diamines alaphatiques, cycloaliphaticques ou aromatiques telles que le diaminopropane ; les alcoolamines alaphatiques, cycloaliphaticques ou aromatiques telles que les alcanolamines (éthanolamine).

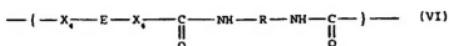
55 Dans les définitions ci-dessus de B, lorsque la séquence {-N-} de formule (III) est auto-répétitive (x supérieur à 1), plusieurs types de B différents peuvent être présents dans la structure finale du polycondensat, avec en particulier une association entre des radicaux B non-ioniques et d'autres radicaux B porteurs de groupes anioniques ou cationi-

ques. Il est préférable d'éviter dans la même chaîne la coexistence de groupes B anioniques et de groupes B cationiques.

Les séquences $-[-N-]$ présentes dans la structure de la chaîne des polycondensats multiséquencés de l'invention sont des séquences polyuréthanes et/ou polyurées apportant la rigidité, la polarité et éventuellement le caractère polyélectrolyte pour la possibilité de mise en dispersion dans l'eau.

Concernant les séquences polyuréthanes et/ou polyurées comportant des oligomères de polymère organique $-[G-]$ pouvant rentrer dans la constitution des polycondensats multiséquencés de l'invention, celles-ci répondent, de préférence, à la formule générale (VI) suivante :

10



15 dans laquelle :

- X_4 représente, séparément ou conjointement, $-O-$ ou $-NH-$,
- R (qui, comme ci-dessus pour la formule (I) n'est autre que le motif du diisocyanate utilisé pour conduire la réaction de condensation) est tel que défini précédemment,
- et E (qui n'est autre que le motif apporté par l'agent coupleur oligomère tel que mentionné ci-dessus) est un oligomère d'un polyéther, d'un polyester aliphatique et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique obtenu par condensation d'un ou plusieurs diacides aliphatiques, cycloaliphatiques et/ou aromatiques et d'un ou plusieurs diols aliphatiques, cycloaliphatiques et/ou aromatiques ; un polyesteramide ou un polyamide, de préférence hydrophile.

Parmi les polyéthers, on peut citer, par exemple, les polyoxyéthylenes, les polyoxypropylénés, les copolymères oxyde d'éthylène/oxyde de propylène, les polyoxytétraméthylène. Parmi les polyesters, on peut citer le poly- ϵ -caprolactame.

30 Les séquences $-[G-]$ de formule (VI) étant répétitives, des valeurs différentes de E peuvent intervenir dans la structure du polymère final.

Les longueurs de chaîne de chaque oligomère E sont telles que leur poids moléculaire moyen mesuré en sommet de pic G.P.C. soit compris, de préférence, varie de 300 à 70 000.

35 Les segments oligomères E peuvent contenir des greffons ionisables sur la chaîne ou des groupes ionisables dans la chaîne favorisant la mise en dispersion dans l'eau du polymère final.

Les séquences $-[G-]$ présentes dans la structure de la chaîne des polycondensats multiséquencés de l'invention sont également des séquences polyuréthanes et/ou polyurées apportant la rigidité, la polarité et éventuellement le caractère polyélectrolyte pour la possibilité de mise en dispersion dans l'eau.

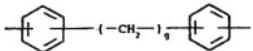
40 Concernant enfin les radicaux R plus particulièrement préférés selon la présente invention et rentrant dans le cadre de la définition des séquences de formules (I) à (VI) données ci-dessus, on peut mentionner ceux de formules :

45

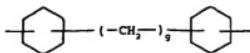


OU

50



55 OU



5

OU



10

dans lesquelles g est un nombre entier compris entre 0 et 3, et h un nombre entier compris entre 1 et 20, de préférence compris entre 2 et 12.

Parmi les radicaux divalents R particulièrement préférés rentrant dans le cadre des formules ci-dessus, on peut citer les radicaux hexaméthylène, 4,4'-biphényleméthane, 2,4- et/ou 2,6-tolylène, 1,5-naphylène, p-phénylène, méthylène 4,4-biscyclohexyle et le radical divalent dérivé de l'isophorone.

15

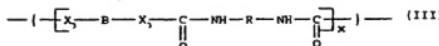
Les polycondensats séquencés selon l'invention préférentiels sont caractérisés par le fait que leur chaîne est constituée par la répétition d'au moins une séquence [-M-] portée d'un greffon siliconé et d'au moins une séquence polyuréthane et/ou polyurée [-N-] et/ou d'une séquence polyuréthane et/ou polyurée [-G-] apportant les propriétés de rigidité et pouvant permettre la mise en dispersion dans l'eau (pseudo-latex).

20

Parmi les polycondensats selon l'invention du type polyuréthane et/ou polyurée à greffons polysiloxanes tels que définis précédemment, un certain nombre sont nouveaux et constituent un objet de l'invention. Il s'agit des polycondensats polyuréthane et/ou polyurée à greffons polysiloxanes, caractérisés par le fait que la chaîne est constituée par la répétition d'au moins une séquence polyuréthane et/ou polyurée [-M-] comportant un greffon polysiloxane et également :

25

(ii) par la répétition d'une séquence de polyuréthane et/ou polyurée [-N-] répondant à la formule (III) générale suivante :



30

dans laquelle :

X_3 représente, séparément ou conjointement, -O- ou -NH- ;

35

R est un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes de type alphabétique, cycloalphabétique ou aromatique ; x est un nombre entier allant de 1 à 10 ;

40

les radicaux B, identiques ou différents, sont des radicaux divalents hydrocarbonés porteurs de groupes non-ioniques choisis parmi les moins apportés par les α , ω -diols; les α , ω -diamines et les alcoolamines alphabétiques, cycloalphabétiques ou aromatiques ; porteurs de groupes anioniques présentant une ou des fonction(s) carboxylique(s) et/ou une des fonctions sulfonyques, lesdites fonctions carboxyliques et/ou sulfonyques étant neutralisées partiellement ou totalement par une base minérale ou organique ou bien porteurs de groupements amines tertiaires, lesdites amines tertiaires étant, partiellement ou totalement, soit neutralisées par une base minérale ou organique, soit quaternarisées, soit bétainisées ; et/ou

45

(ii) par la répétition d'une séquence de polyuréthane et/ou polyurée [-G-] comportant des oligomères de polymères organiques ; et/ou

(iii) par la répétition d'une séquence polysiloxane [-L-] .

50

Un procédé de synthèse des polycondensats séquencés utilisés dans le cadre de l'invention va être maintenant développé plus en détail. Dans ces grandes lignes, ce procédé correspond à celui déjà indiqué en début de description.

On fait réagir dans un solvant organique, un oligomère polysiloxane ayant une fonction diol terminale et/ou un oligomère polysiloxane ayant une fonction diamine terminale de formule générale :

55



dans laquelle O, Z et X_i ont les significations définies ci-dessus,
avec un diisocyanate de formule :



dans laquelle R a la signification donnée ci-avant.

Dans le cas où l'on désire un polycondensat final comportant des séquences polysiloxanes {-L-}, on fait réagir
15 simultanément avec le diisocyanate en quantité suffisante, un α , ω -dihydroxy et/ou diamino et/ou aminohydroxypoly-
siloxane de formule :



20

dans laquelle X_2 et P ont les significations indiquées ci-dessus, sous agitation à une température allant de 40 à 100° C en présence éventuellement d'un catalyseur du type sel d'étain.

Pendant cette réaction, le diisocyanate peut être utilisé pur ou de préférence en solution à 50 % dans le même solvant organique de synthèse.

25

Si le diisocyanate est aromatique (très réactif), on n'utilise pas de catalyseur. Si celui-ci est aliphétique ou cycloaliphétique, on utilise de préférence comme catalyseur un sel d'étain tel que le dibutyldilaurate d'étain ou l'éthyl-2-hexanoate d'étain.

Dans le cas où l'on désire obtenir un polycondensat final comportant des séquences polyuréthanes et/ou polyurées
30 {-N-} et/ou {-G-}, on couple dans une deuxième étape les chaînes du polycondensat obtenu précédemment par un diol et/ou une diamine et/ou une alcoolamine ou des mélanges de ces réactifs de formule :



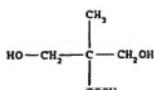
dans lesquelles B, E, X_3 et X_4 ont les mêmes significations indiquées ci-dessus.

Les couplages sont introduits dans le milieu réactionnel en solution de préférence concentrée (de préférence supérieure ou égale à 50 % en poids) dans un solvant qui est soit identique à celui de la première étape soit compatible avec la solution initiale. On laisse réagir à nouveau pendant au moins deux heures à une température de 40 à 100° C.

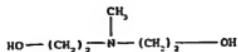
Lorsque la première étape est réalisée, on introduit la quantité requise de diisocyanate pour l'extension des chaînes ou bien cette quantité est déjà présente au départ.

Pour l'obtention de séquences {-N-}, on utilisera de préférence des couples $H-X_3-B-X_3-H$ sous forme de mélanges de couples non-ioniques et de couples ionisables.

Si l'on veut au final, un polymère anionique, on utilise avantageusement l'acide diméthylol-propionique comme coupleur anionisable de formule :



55 Si l'on veut au final, un polymère cationique, on utilise avantageusement la N-méthyldiéthanolamine de formule :



5

Une fois le coupleur ou la mélange de coupleurs introduit, on laisse réagir environ une heure sous agitation et à une température de préférence égale au point d'ébullition du solvant utilisé.

On ajoute alors un catalyseur pour obtenir une réaction complète de couplage des chaînes. Ce catalyseur est de préférence un sel d'étain tel que défini ci-dessus.

10 On laisse réagir à nouveau environ huit heures sous agitation à une température allant de 40 à 100° C.

Le solvant organique utilisé à ces étapes est de préférence choisi dans le groupe constitué par l'acétone, la méthyléthylcétone, le tétrahydrofurane et le 1,2-dichloroéthane, ces solvants étant inertes vis-à-vis des groupes isocyaniques.

Dans le cadre de la mise en œuvre du procédé ci-dessus, les diisocyanates particulièrement préférés sont choisis, 15 seuls ou en mélanges, parmi le diphenylméthane 4,4'-diisocyanate et le méthylène 4,4'-bis-dicyclohexylidisocyanate, et les agents coupleurs particulièrement préférés sont choisis, seuls ou en mélanges, parmi l'acide diméthylol propionique, la N-méthyldiéthanamine, le 1,3-diaminopropane et l'éthanamine, étant bien entendu que la possibilité de mélange coupleur acide/coupleur amine est déconseillée.

Pour que la réaction de la deuxième étape soit totale, on doit rester en milieu homogène. On peut dans cet objectif 20 rajouter un autre solvant en complément pouvant être, par exemple le diméthylformamide ou la N-méthylpyrrolidone en quantité suffisamment faible pour homogénéiser le milieu réactionnel.

Lorsque le polymère final obtenu est utilisé sous forme de solution dans un solvant organique, on purifie ledit polymère formé par précipitation dans un non-solvant et séchage du précipité ainsi obtenu. Le polymère final purifié peut être ensuite dissous dans le ou les solvants choisis pour l'application cosmétique.

25 Lorsque le polycondensat final obtenu est utilisé sous forme d'une dispersion aqueuse (Pseudo-latex), il peut être purifié par exemple dans un solvant non-polaire tel que le cyclohexane puis préparé selon le procédé qui sera développé ci-dessous.

On entend désigner selon l'invention, et ceci en conformité avec l'accception communée, par l'expression "pseudo-latex" une suspension aqueuse stable constituée de fines particules, généralement sphériques, du polycondensat tel 30 que ci-dessus défini, ces particules ayant été obtenues par mise en dispersion, dans une phase aqueuse appropriée, dudit polycondensat à l'état déjà synthétisé.

35 L'expression "pseudo-latex" ne doit donc pas être confondue avec l'expression "latex" ou "latex synthétique" qui est certes également une suspension aqueuse constituée de particules d'un polymère ou d'un polycondensat, mais dont lesdites particules ont été classiquement obtenues directement par polymérisation (respectivement par polycondensation) en émulsion d'un ou plusieurs monomères dans une phase aqueuse appropriée.

En particulier, la synthèse d'un "latex" nécessite obligatoirement l'emploi d'agents tensio-actifs, lesquels se retrouvent alors toujours dans la suspension finale.

40 Les polycondensats de l'invention appropriés pour la mise en dispersion dans l'eau sont ceux dont la chaîne est constituée de séquences [-N-] et/ou [-G-] de polyuréthanes et/ou polyurées comportant suffisamment de groupes ionisables.

Conformément à l'invention, ces polycondensats, éventuellement purifiés, peuvent être ensuite utilisés à la préparation d'un pseudo-latex stable qui sera constitué de particules solides dudit polycondensat neutralisées à l'aide d'un agent neutralisant convenable qui peut être soit une base minérale ou organique lorsque le radical B (et/ou le radical E) tel que ci-avant défini est porteur de fonctions anionisables telles que par exemple des fonctions acides carboxyliques et/ou sulfoniques, soit un acide minéral ou organique lorsque ledit radical B (et/ou le radical E) est porteur de fonctions cationisables telles que par exemple des fonctions amines tertiaires, soit un halogénure d'alkyle en vue de procéder spécifiquement à la quaternisation d'amines tertiaires. Selon l'invention, le taux de neutralisation peut aller de 10 % à 100 %, de préférence de 20 à 100 %.

A l'inverse d'un procédé conventionnel de préparation de pseudo-latex qui consiste à dissoudre un polymère insoluble dans l'eau, dans un solvant organique, soluble ou partiellement soluble dans l'eau, à introduire dans la solution organique de polymère ainsi obtenu un tensio-actif, un mélange de tensioactifs ou un polymère colloïde protecteur ou bien encore un mélange tensio-actif(s)/polymère colloïde protecteur, et ceci dans le but d'obtenir une bonne stabilisation des particules, puis à disperser (émulsion) sous agitation la dispersion ainsi obtenue dans de l'eau et à procéder ensuite à l'élimination du solvant organique par évaporation sous vide, ce qui conduit à une suspension aqueuse de particules de polymère enrobées de tensio-actif(s) et/ou de polymère colloïde protecteur, les polycondensats à séquences Polyuréthane/Polyurée utilisées dans le cadre de l'invention, puisqu'ils comportent des fonctions ioniques partiellement ou totalement neutralisées apportant aux polycondensats une sorte d'"autodispersabilité" dans l'eau, permettent d'obtenir des pseudo-latex particulièrement stables en l'absence de tout stabilisant hydrophile, de tensio-

actif ou de colloïde protecteur.

Il va de soi que la nature de l'agent neutralisant qu'il conviendra d'utiliser pour neutraliser le polycondensat Polyuréthane/Polyurée sera fonction de la nature des fonctions ionisables portées par ce dernier.

- Lorsque ledit polycondensat comporte une fonction anionisable telle que par exemple une fonction acide carboxylique ou sulfonique, l'agent neutralisant peut être une base minérale telle que la soude, la potasse ou l'ammoniaque, ou une base organique telle qu'un aminoalcool choisi notamment parmi le 2-amino 2-méthyl 1-propanol (AMP), la triéthanolamine, la triisopropanolamine (TIPA), la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la tri[(2-hydroxy) 1-propylamine, le 2-amino 2-méthyl 1,3-propanediol (AMPD), et le 2-amino 2-hydroxyméthyl 1,3-propanediol ou bien une diamine telle que la lysine.

- Lorsque le polycondensat comporte une fonction cationisable du type amine tertiaire, l'agent neutralisant peut être un acide minéral tel que l'acide chlorhydrique, ou un acide organique tel que l'acide lactique, l'acide glycolique ou l'acide mandélique. L'agent neutralisant peut être aussi un agent quaternarisant de la fonction amine tertiaire, comme par exemple les halogénures d'alkyles et en particulier le iodure de méthyle ou le bromure d'éthyle.

- La neutralisation peut être réalisée soit *in-situ* dans la solution du polycondensat Polyuréthane/Polyurée dans le solvant organique par addition de la quantité déterminée d'agent neutralisant, soit lors de la préparation de l'émulsion, l'agent neutralisant se trouvant alors dans la phase aqueuse de l'émulsion.

- Le solvant organique utilisé doit être un solvant volatil ou un mélange de tels solvants présentant un point d'ébullition inférieur à celui de l'eau et être par ailleurs miscible ou partiellement miscible à l'eau. Un tel solvant organique est de préférence choisi parmi l'acétone, la méthyléthylcétone, le tétrahydrofurane, l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'isopropanol et l'éthanol.

- Après l'obtention du polycondensat Polyuréthane/Polyurée greffé siliconé partiellement neutralisé dans le solvant organique, on procède alors à la préparation d'une émulsion en versant, sous agitation, à la solution organique obtenue, une quantité appropriée d'eau contenant éventuellement un agent anti-mousse dont le rôle sera de faciliter l'évaporation ultérieure de la phase organique.

- Comme indiqué précédemment, on peut, selon une variante du procédé, opérer la neutralisation des fonctions ionisables du polycondensat lors de la formation même de l'émulsion en versant une solution aqueuse contenant la quantité requise de l'agent neutralisant.

- Lors de la formation de l'émulsion, l'agitation est de préférence réalisée à l'aide d'un disperseur cisaillant du type Moritz ou Ultra Turrax ou Rainier équipé de pâles défoculantes.

- L'émulsion ainsi obtenue est particulièrement stable sans qu'il soit nécessaire d'employer un agent tensio-actif dans la mesure où les groupes ioniques du polycondensat Polyuréthane/Polyurée se placent à l'interface avec l'eau et protègent les gouttelettes de la coalescence par répulsion électrostatique.

- Après formation de l'émulsion à une température comprise entre la température ambiante et 70° C environ, on procède alors à l'évaporation sous pression réduite du solvant organique jusqu'à son élimination totale, ladite évaporation étant de préférence réalisée sous léger chauffage.

- On obtient ainsi finalement un pseudo-latex, c'est-à-dire une dispersion aqueuse de particules du polycondensat Polyuréthane/Polyurée greffé siliconé filmogène, qui est exempte de tout tensio-actif ou de tout autre stabilisant hydrophile, tout en étant très stable.

- La taille moyenne des particules constituant le pseudo-latex, ainsi que leur polydispersité, peuvent être réglées en faisant varier, lors de la préparation dudit pseudo-latex, les proportions respectives entre le polycondensat, le solvant organique et l'eau, ou en faisant varier le taux de neutralisation ou la nature de l'agent neutralisant.

- Les pseudo-latex ainsi obtenus par le procédé de préparation décrit ci-dessus ainsi que ledit procédé constituent d'autres objets de l'invention.

- Selon un mode particulier de réalisation des pseudo-latex utilisés dans le cadre de la présente invention, la taille moyenne des particules constituant ledit pseudo-latex est comprise entre 5 et 400 nanomètre, de préférence entre 10 et 250 nanomètres.

- La polydispersité en taille desdites particules, mesurée par diffusion quasi-élastique de la lumière, est, quant à elle, généralement inférieure à 0,5, et de préférence inférieure à 0,3.

- L'objet principal de l'invention consiste en l'utilisation des polycondensats séquencés à greffons siliconés ou leurs formes pseudo-latex tels que décrits précédemment dans et pour la fabrication de compositions cosmétiques ou dermatologiques.

- Les compositions cosmétiques ou dermatologiques selon l'invention peuvent donc se présenter sous forme de dispersion aqueuse et contenir les polymères de l'invention sous forme de pseudo-latex.

- Ce type de composition est particulièrement adaptée aux polycondensats multiséquencés selon l'invention comportant dans leur chaîne des séquences polyuréthanes et/ou polyurées à groupements ionisables.

- Les compositions cosmétiques ou dermatologiques de l'invention peuvent se présenter sous forme de solution du polycondensat greffé siliconé dans un solvant organique ; sous forme d'*«émulsion»* ou de dispersion dans l'eau d'une solution du polycondensat greffé siliconé dans un solvant organique ou bien sous forme de solution hydroorganique

du polycondensat greffé siliconé.

On utilisera de préférence des solvants organiques des polycondensats greffés siliconés de l'invention, cosmétiquement ou dermatologiquement acceptables comme ceux du type éther.

5 Suivant le type d'application choisi, on peut utiliser un solvant miscible à l'eau ou bien un mélange de solvants miscibles à l'eau dont l'un (servant de diluant) s'évapore avant l'eau de façon à permettre au polymère d'être dissous dans un solvant en présence d'eau pendant toute la durée de séchage de la formulation appliquée sur la matière kératinique traitée.

Parmi les solvants miscibles à l'eau, on peut citer le diméthoxyéthane et un mélange de diméthoxyéthane/diéthoxyéthane.

10 On peut également choisir un solvant ou mélange de solvants des polymères selon l'invention, non miscibles à l'eau tels que le diéthoxyéthane. Si la formulation envisagée nécessite pour l'application donnée la présence d'eau, la solution organique du polymère peut être dispersée, émulsionnée dans l'eau avec des agents stabilisants tels que des agents tensio-actifs, des agents gélifiants présents dans la phase aqueuse. Dans ce cas, l'un des solvants organiques utilisés pour dissoudre le polymère présente préférentiellement, un point d'ébullition supérieur à celui de l'eau. On peut 15 utiliser notamment le diéthoxyéthane.

Les compositions selon l'invention contiennent donc dans un support cosmétiquement acceptable les polymères tels que décrits ci-dessous, pour des applications aussi variées que celles rencontrées par exemple dans le domaine du capillaire, du maquillage ou bien encore des soins de la peau, ou de tout autre domaine cosmétique dans lequel l'utilisation d'une substance filmogène est désirable ou recherchée, des propriétés tout à fait remarquables, en particulier au niveau de leurs propriétés filmogènes et de brillance, de leur aptitude à conserver ces propriétés dans le temps face à l'action d'agents extérieurs (rémanence) et aussi de leur propriétés de douceur, de lubrification et de résistance à l'abrasion.

Parmi les applications préférentiellement visées par la présente invention, et les différents effets bénéfiques obtenus dans ces dernières, on peut plus particulièrement mentionner :

- 25 - le domaine des produits capillaires (lavage, coiffage des cheveux), où les compositions selon l'invention, en particulier sous forme d'aérosols, de mousse, de shampoings, d'après-shampooings, de lotions ou de gels coiffants ou traitants, laques ou lotions de mise en forme ou de mise en place ou encore de fixation, permettent d'apporter aux cheveux brillance, douceur, facilité de coiffage (phénomène d'"individualisation" des cheveux au moment du dépôt de la composition), meilleur toucher, ainsi que la rémanence (c'est-à-dire le maintien durable, même sous l'action d'agents extérieurs) de ces propriétés.
- 30 - le domaine des produits de maquillage, en particulier pour le maquillage des ongles et des cils, où les compositions selon l'invention, sous forme de vernis à ongle, de mascara ou de eye-liners par exemple, permettent d'apporter, dans le cas du maquillage des cils, les mêmes avantages que ceux évoqués précédemment pour le traitement des cheveux, et, dans le cas des vernis à ongles (où les compositions peuvent être utilisées comme filmogène seul ou comme additif filmogène), brillance, meilleure mouillabilité de l'ongle, rémanence du film et de sa brillance aux lavages, meilleure résistance à l'abrasion (apport de glissement par lubrification des surfaces), meilleure rigidité.
- 35 - dans le domaine des produits de soin de la peau (crèmes, laits lotions, masques, sérum, produits solaires), où les compositions selon l'invention permettent plus particulièrement d'apporter brillance, meilleure mouillabilité et résistance aux lavages à l'eau (produits solaires).

40 La proportion en polymère filmogène dans les compositions cosmétiques est généralement comprise entre 0,5 et 50%, et de préférence entre 1 et 20% en poids total de la composition. Dans le cas des vernis à ongles, cette proportion est en général supérieure ou égale à 25 % en poids.

Les compositions peuvent en outre, et bien entendu, contenir divers adjuvants destinés à la rendre acceptable dans une application cosmétique particulière.

45 Les compositions selon l'invention peuvent contenir des filtres solaires UV-A ou UV-B ou à bande large et être utilisées ainsi comme produits anti-solaires.

Les compositions selon l'invention peuvent par ailleurs contenir des additifs cosmétiques conventionnels choisis parmi les corps gras, des solvants organiques, des agents épaississants, des adoucissants, des agents anti-mousse, des agents hydratants, des humectants, des agents traitants (agents anti-chute, anti-pelliculaire...), des antiperspirants, des agents alcalinants, des colorants, des pigments, des parfums, des conservateurs et des agents propulseurs lorsque les compositions se présentent sous forme aérosol.

Elles peuvent contenir en plus des silicons traditionnellement utilisées en cosmétique et/ou des polymères organiques anioniques, non-ioniques ou amphoteriques compatibles avec des polyuréthanes ou des polyurées. La présence des greffons siliconés dans la structure des polycondensats de l'invention permet d'obtenir une bonne compatibilité

de ces polymères avec les silicones et les polymères organiques additifs, qui en général sont difficilement compatibles entre eux en l'absence des polymères de l'invention.

Plus précisément, comme corps gras, on peut utiliser une huile ou une cire ou leurs mélanges, des acides gras, des alcools gras, des esters d'acides gras tels que les triglycérides d'acides gras en C₆-C₁₈, de la vaseline, de la paraffine, de la lanoline, de la lanoline hydrogénée ou acétylé.

5 Parmi les huiles, on peut citer les huiles minérales, animales, végétales ou les huiles de synthèse et notamment l'huile de vaselin, de paraffine, de ricin, de jojoba, de sésame, ainsi que les huiles et les gommes de silicones et les isoparaffines.

10 Parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse, on peut notamment citer la cire d'abeille, de caroube, de Candelilla, l'ozokérite, les cires microcristallines ainsi que les cires et les résines de silicone.

Parmi les agents épaisseurs, on peut citer :

- les celluloses modifiées telles que l'hydroxyéthylcellulose, la méthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose et la carboxyméthylcellulose. Parmi celles-ci, on peut citer notamment les gommes vendues sous la dénomination de "Cellulosic QP 44001H" par la Société Amercol,
- la gomme de caroube, la gomme de guar, la gomme de guar quaternisée vendue sous la dénomination de "Jaguar C-13-S" par la Société Meyhall, la gomme d'hydroxypropylguar, la gomme de xanthane,
- 20 - les acides polyacryliques réticulés tels que les "Carbopol" de la Société Goodrich,
- les polymères poly(méthacrylate) de glycéryle vendus sous les dénominations de "Hispagel" ou "Lubrager" par les Sociétés Hispano Química ou Guardian,
- 25 - la polyvinylpyrrolidone,
- l'alcool polyvinyle,
- les polymères réticulés d'acrylamide et d'acrylate d'ammonium vendus sous les dénominations de "PAS 5161" ou "Bozepol C" par la Société Hoechst, les polymères réticulés d'acrylamide et d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique partiellement ou totalement neutralisés, vendus sous la dénomination de "Sepigel 305" par la Société Seppic, les polymères réticulés d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyoxyéthyltriméthylammonium vendus sous la dénomination de "Salcare SC95" par la Société Allied Colloid, ou encore,
- 30 - les homopolymères réticulés de chlorure de méthacryloyoxyéthyltriméthylammonium vendus sous la dénomination de "Salcare SC95" par la Société Allied Colloid.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

40 EXEMPLES

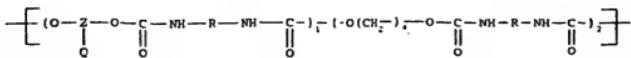
Les synthèses conduisant aux polycondensats séquencés polyuréthanes et/ou polyurées greffés siliconés ont été réalisés à partir de l'oligomère polysiloxane à fonction diol terminale de formule générale :



45 telle que définie précédemment, vendu par la Société SHINETSU sous la dénomination X22176 DX ayant un poids moléculaire moyen d'environ 4.000 et un indice d'OH de 26,7.

Exemple 1:

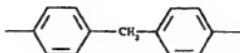
55 Dans cet exemple, on a préparé un polycondensat de structure théorique :



dans laquelle :

R représente :

10



15 correspondant à la réaction entre :

- 1 mole de X 22176 DX (oligomère polysiloxane),
- 2 moles de 1,4-butane diol (agent coupleur),
- 1 mole de 4,4'-diphénylethylène diisocyanate (ci-après dénommé MDI).

20

Dans un réacteur cylindrique, pourvu d'une agitation centrale du type ancre, d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'une arrivée de vide et d'une arrivée de barbottage d'azote et surmonté d'une ampoule à introduction, on introduit, sous courant d'azote, une solution de 100 g d'oligomère X 22176 DX dans 120 g de tétrahydrofurane (nommé par la suite THF). On fait plusieurs dégazages vide/azote pour purger l'air à l'intérieur du réacteur. On agite à environ 250 tours/minutées. On introduit alors rapidement et sous courant d'azote, 17,9 g de MDI solide dans le milieu sous agitation à température ambiante.

On dissout totalement sous agitation et on chauffe à 65° C (ébullition du solvant) pendant 3 heures.

On ajoute alors rapidement (par l'ampoule à introduction) une solution de 4,82 g de 1,4-butanol dans 50 g de THF. On laisse réagir sous agitation une heure à 65° C.

30

On ajoute alors 0,05 g de catalyseur (liquide) dibutylaurate d'étain pur et on laisse réagir à 65° C pendant huit heures. A ce stade, la réaction de couplage est terminée.

On ramène le milieu à température ambiante. La solution de synthèse est purifiée par précipitation dans un mélange éthanol/eau (70/30 en poids). On récupère le précipité et on sèche.

On obtient 105 g de polycondensat séquéncé.

35

Exemple 2:

Dans cet exemple, on a procédé à la réalisation d'une émulsion contenant le polymère préparé à l'exemple 1.

40 15 g dudit polymère sont dissous dans du diéthoxyéthane (point d'ébullition 125° C) de façon à réaliser une solution à 4 % en poids de polymère. Cette solution est émulsionnée dans l'eau après stabilisation par un tensio-actif approprié pour constituer une émulsion finale à 2 % en poids de polymère.

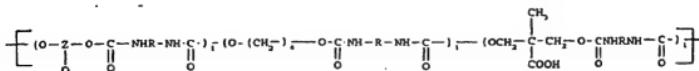
Cette émulsion peut être utilisée à l'application sur les cheveux après shampoing pour constituer une lotion de mise en forme de la coiffure.

45

Exemple 3:

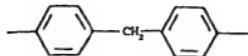
Dans cet exemple, on a procédé à la préparation d'un polycondensat séquéncé polyuréthane anionique à greffons siliconés de structure théorique

50



55

où R désigne :



5

correspondant à la réaction entre :

- 10 - 1 mole de X 22176 DX,
 - 1 mole de 1,4 butane diol (agent couieur),
 - 1 mole d'acide diméthylolpropionique (nommé par la suite DMPA ; agent couieur),
 - 3 moles de MDI.

15 On procède dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 1 avec:

- 20 - 100 g de X 22176 DX,
 - 120 g de THF,
 - 17,9 g de MDI.

25 La réaction s'effectue à 65° C pendant 3 heures.

On introduit ensuite dans le milieu à 65° C sous agitation, une solution de mélange de coupleurs constituée par:

- 30 - 2,4 g de 1,4 butanediol,
 - 3,6 g de DMPA,
 25 - 200 g de THF.

On laisse réagir pendant 1 heure à 65°C.

Pour les exemples qui suivent, on réalise deux synthèses du polymère identiques.

30 Exemple 4:

Dans cet exemple, on réalise une émulsion d'un polymère préparé dans l'exemple 3. Une des deux synthèses de l'exemple 3 est purifiée par précipitation de la solution de synthèse dans l'eau. On obtient ainsi 115 g de polymères d'indice d'acide $I_A = 10$ après séchage. 100 g du polymère obtenu sont dissous dans un mélange 50/50 en poids de diméthoxyéthane (point d'ébullition = 85° C) et de diéthoxyéthane (point d'ébullition = 125° C) de façon à constituer une solution à 25 % en polymère. On neutralise le polymère dissous par l'amino-2 méthyl-2 propanol (appelé par la suite AMP) à un taux de neutralisation de 70 % d'après l'indice d'acide du polymère (soit 1,11 g d'AMP).

Cette solution est autocémulSIONnée dans l'eau en procédant de la façon suivante. La solution organique est agitée vivement à l'aide d'un disperser cisaillant du type Ultra Turrax, on ajoute les 1,11 g d'AMP dissous dans 50 ml d'eau en procédant par ajouts successifs, et on dilue ensuite par ajout de 500 g d'eau permutee, toujours en agitant fortement à l'Ultra Turrax. On obtient ainsi une émulsion à 12 % d'extrait sec. On peut la concentrer à un extrait sec de 25 % à l'évaporateur rotatif.

En incorporant dans ladite émulsion, des actifs non-ioniques hydrosolubles pour le soin de l'ongle, on obtient une formulation constituant une base de soin des ongles apportant un film protecteur.

45 De la même façon, cette émulsion, diluée par l'eau pour avoir un extrait sec final de 5 % en polymère, constitue une formule de mise en forme appliquée sur cheveux mouillés et séchés au sèche-cheveux (après application de l'émulsion).

Exemple 5:

50 Dans cet exemple, on réalise un pseudo-latex à partir du polymère obtenu dans la deuxième synthèse de l'exemple 3.

55 On introduit dans un bêcher 450 g de la solution de synthèse (à une concentration de 24 % en polymère, l'indice d'acide du polymère $I_A = 10$). On agite fortement cette solution par un agitateur dispersant du type Ultra Turrax. On introduit petit à petit une solution constituée par 0,85 g d'AMP dans 50 ml d'eau permutee (pour neutralisation à 50 % du polymère).

On dilue l'émulsion, toujours sous vive agitation à l'Ultra Turrax en ajoutant progressivement 900 g d'eau permutee. L'émulsion ainsi obtenue est concentrée à l'évaporateur rotatif pour éliminer le solvant organique (THF) et une

partie de l'eau. On obtient ainsi un pseudo-latex stable (350 g) d'extrait sec 37 % présentant les caractéristiques suivantes :

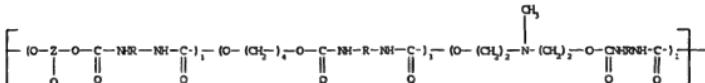
- 5 - tailles moyennes des particules 180 nm,
polydispersité en taille < 0,1

Ces tailles de particules étant mesurées par diffusion quasi-élastique de lumière sur un COULTER N4 SD de la Société COUTRONIX.

10 Exemple 6:

Dans cet exemple, on a préparé un polycondensat de structure théorique :

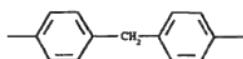
15



20

où R désigne :

25



30

correspondant à la réaction entre :

- 35 - 1 mole de X 22176 DX,
- 1 mole de 1,4 butane diol (agent coupleur),
- 1 mole de N-méthylidiéthanolamine (nommé par la suite MER ; agent coupleur),
- 3 moles de MDI.

On procède dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 1 avec :

- 40 - 100 g d'oligomère X 22176 DX,
- 120 g de THF,
- 17,9 g de MDI.

La réaction s'effectue à 65° C pendant 3 heures.

45 On introduit alors dans le milieu à 65° C sous agitation une solution de mélange de coupleurs constituée par :

- 50 - 2,145 g de 1,4 butanediol
- 2,84 g de N-méthylidiéthanolamine (MEA)
- 200 g de THF

On laisse réagir une heure à 65° C.

La suite étant identique au procédé de l'exemple 1 (pour le couplage).

On réalise deux synthèses de ce polymère.

55 Exemple 7:

Dans cet exemple, on réalise un pseudo-latex à partir de la première synthèse de l'exemple 6.

On introduit dans un bêcher 455 g de la solution de synthèse précédente à 27 % en polymère (soit 123 g du

polymère). On agite vivement cette solution à l'Ultra Turrax. On introduit petit à petit, dans le milieu sous agitation, une solution constituée par :

- 11,6 g d'HCl 2M
- 50 ml d'eau perméttue (pour neutraliser le polymère à 100 % d'après son taux d'amine).

On ajoute ensuite, toujours sous vive agitation 500 g d'eau perméttue.

On concentre alors l'émulsion obtenue à l'évaporateur rotatif pour éliminer totalement le solvant organique de synthèse (THF) et pour concentrer en eau.

On obtient ainsi un pseudo-latex d'extrait sec final 27 % et présentant les caractéristiques suivantes.

- taille moyenne des particules : 100 nm,
- polydispersité en taille : 0,14

Exemple 8:

Dans cet exemple, on réalise une émulsion à partir de la deuxième synthèse de l'exemple 6.

On purifie le polymère par précipitation dans l'eau et on sèche.

On prend 100 g du polymère, on les dissout à une concentration de 25 % dans un mélange de diméthoxyéthane/diethoxyéthane (50/50 en poids).

On agite la solution obtenue à l'Ultra Turrax.

On introduit petit à petit une solution constituée de :

- 11,6 g d'HCl 2M
- 50 ml d'eau perméttue.

puis on la dilue progressivement par 500 g d'eau perméttue de façon à obtenir une émulsion stable d'extrait sec 12 %.

Lorsque l'émulsion obtenue est diluée à 5 % par l'eau, on obtient une formulation de lotion de mise en forme pour cheveux.

30

Exemple 9:

On donne ici un exemple de formulation pour vernis à ongles.

- Pseudo-latex de l'exemple 5 25 g en matière active
- Epaisseur associatif uréthane non ionique vendu sous la dénomination de "SER AD FX 1100" par la Société Servo 0,3 g
- Pigments 1g
- Eau qsp 100 g

40

Le vernis à ongles obtenu est très résistant à l'eau : le film est intact après 1 heure sous agitation dans l'eau.

Le film obtenu adhère correctement à la kératine de l'ongle sans s'écailler. Il n'est pas collant et résiste aux rayures.

Le vernis obtenu selon l'invention s'applique facilement sur l'ongle et présente en outre une très bonne brillance, ainsi qu'une tenue satisfaisante.

45

Exemple 10:

Cet exemple illustre une formulation pour mascaras.

Phase A:

- stéarate de triéthanolamine 11,8 g
- cire d'abeille 5 g
- cire de carnauba 3 g
- paraffine 1 g

Phase B:

- oxyde de fer noir 5 g

5 Phase C:

- gomme arabique 2 g
 - hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénominationde "Cellosize QP" par la Société Amerchol 1,2 g

10 Phase D:

- pseudo-latex de l'exemple 5 5 g de matière active
 - conservateur qs
 - eau qsp 100 g

15 Ce mascara est obtenu en portant les ingrédients de la Phase A à 85° C, à laquelle on ajoute la Phase B et l'on agite à l'aide d'une turbine.

On porte ensuite l'eau de préparation à ébullition, on ajoute les conservateurs, puis à 85° C les ingrédients de la Phase C.

20 On ajoute alors la phase aqueuse obtenue (85° C) à la Phase A (85° C) sous agitation à l'aide d'une turbine (émulsification) puis on ajoute enfin, à 30° C, le pseudo-latex de la Phase D et agite à l'aide d'une pâle.

Exemple 11 :

25 Cet exemple illustre une autre composition pour mascaras. On prépare ce mascara selon le même mode opératoire que celui donné à l'exemple 10, mais avec les constituants suivants :

Phase A:

- 30 - stéarate de glycérol 3 g
 - mélange d'esters d'acide laurique et de sorbitol et d'acide laurique et de sorbitol oxyéthyléné à 20 moles d'oxyde d'éthylène, vendu sous la dénomination "Tween 20" par la Société ICI 3,7 g
 35 - monoesters d'acide stéarique et de sorbitane vendu sous la dénomination de "Span 60" par la Société ICI 5,6 g
 - cire d'abeille 6 g
 40 - cire de carnauba 1,8 g
 - paraffine 7,8 g

Phase B:

- 45 - Oxyde de fer noir 4,5 g

Phase C:

- 50 - Hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénominationde "Cellosize QP" par la Société Amerchol 1,5 g

Phase D:

- 55 - pseudo-latex de l'exemple 7 20 g
 - conservateurs qs
 - eau qsp 100 g

Exemple 12 :

On donne ici divers exemples de formulations capillaires.

5 Shampooing :

- Pseudo-latex de l'exemple 5 5 g de matière active
- Lauryl éther sulfate de sodium 15 g
- 10 - Cocoxybétaine en solution aqueuse à 32 % vendu sous le nom "Chimexane HC" par la Société CHIMEX 3 g de matière active
- Parfums, conservateurs, qs
- 15 - Eau déminéralisée qsp 100 g

Shampooing :

- 20 - pseudo-latex de l'exemple 7 5 g de matière active

- lauryl éther sulfate de sodium 15 g
- cocoxybétaine en solution aqueuse de 32 % 3 g de matière active
- 25 - parfums, conservateurs, qs
- eau déminéralisée qsp 100 g

30 Lotion de mise en forme :

- pseudo-latex de l'exemple 5 5 g de matière active
- parfums, colorants, conservateurs qs
- 35 - eau déminéralisée qsp 100 g

Cette composition, appliquée sur les cheveux, après un shampooing, apporte un bon maintien de la coiffure et une très bonne brillance aux cheveux.

40 Lotion de mise en forme :

- pseudo-latex de l'exemple 7 5 g de matière active
- parfums, colorants, conservateurs qs
- 45 - eau déminéralisée qsp 100 g

Cette composition, appliquée sur les cheveux, après un shampooing, apporte un bon maintien de la coiffure et une très bonne brillance aux cheveux.

Spray de coiffage :

55 On prépare un spray de coiffage en flacon pompe en conditionnant, dans un récipient approprié, la composition suivante :

- pseudo-latex de l'exemple 5 3 g de matière active
- parfums, colorants, conservateurs qs

- eau déminéralisée qsp 100 g

Le récipient, une fois rempli, est ensuite équipé d'une pompe de pulvérisation.
Cette composition donne une bonne tenue de la coiffure et une très bonne brillance aux cheveux.

5

Spray de coiffage :

On prépare un spray de coiffage en mélangeant :

- 10 - pseudo-latex de l'exemple 7 3 g de matière active
 - parfums, colorants, conservateurs qs
 - eau déminéralisées qsp 100 g

15

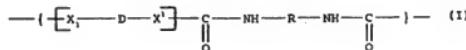
La lotion obtenue étant ensuite conditionnée dans un pulvérisateur rechargeable en air comprimé.
Cette composition donne une bonne tenue de la coiffure et une très bonne brillance aux cheveux.

20

Revendications

- Utilisation dans et pour la fabrication d'une composition cosmétique ou dermatologique d'un polycondensat séquencé polyuréthane et/ou polyurée comportant une chaîne constituée par la répétition d'au moins une séquence polyuréthane et/ou polyurée $[-M-]$ comportant un grefton polysiloxane.
- Utilisation selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il est multiséquencé et que la chaîne est également constituée par la répétition d'une séquence de polyuréthane et/ou polyurée $[-N-]$ comportant des groupes non-ioniques et/ou des groupes ioniques et/ou d'une séquence de polyuréthane et/ou polyurée $[-G-]$ comportant des oligomères de polymères organiques et/ou d'une séquence polysiloxane $[-L-]$.
- Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que la séquence $[-M-]$ de polyuréthane et/ou de polyurée grafted par un polysiloxane répond à la formule générale suivante :

30



dans laquelle :

40

X₁ représente, séparément ou conjointement, -O- ou -NH- ;
D représente un segment

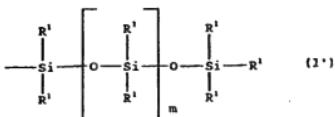
45



Z est un radical trivalent hydrocarboné pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;
Q est un segment polysiloxanique ;
R est un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylénés de type aliphatic, cycloaliphatic ou aromatique.

50

- Utilisation selon la revendication 3, caractérisée en ce que ledit segment D répond à la formule générale (I') suivante :



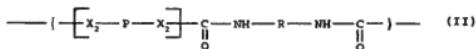
10 dans laquelle les radicaux R^1 , identiques ou différents, sont choisis parmi d'une part les radicaux hydrocarbonés, hydrohalogénocarbonés ou perhalogénés monovalents en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{20}$, exempts ou substantiellement exempts d'insaturations éthyéniques et d'autre part les radicaux aromatiques ; m est un nombre entier tel que le poids moléculaire moyen mesuré en sommet de pic G.P.C. du segment polysiloxane soit compris entre 300 et 50.000.

- 15 5. Utilisation selon la revendication 3 ou 4, caractérisé par le fait que les radicaux R^1 sont choisis parmi les radicaux alkyles, en particulier les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, pentyle, hexyle, octyle, décyle, dodécyle et octadécyle, les radicaux cycloalkyles, en particulier le radical cyclohexyle, les radicaux aryles, notamment phényle et naphtyle, les radicaux arylalkyles, notamment benzyle et phénylétyle, ainsi que les radicaux tolyle et xylyle.
- 20 6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisée par le fait que le radical trivalent Z est choisi parmi les radicaux



où a représente un nombre entier allant de 1 à 10.

- 30 7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisée par le fait que la chaîne comporte la répétition de séquences polysiloxanes $\{-\text{L}-\}$ répondant à la formule générale (II) suivante :



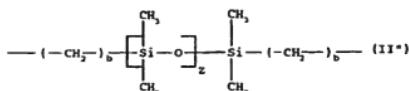
dans laquelle :

- 40 P est un segment polysiloxane,
 X_2 représente, séparément ou conjointement $-\text{O}-$ ou $-\text{NH}-$,
 R a la même signification indiquée dans la revendication 5.

- 45 8. Utilisation selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le segment polysiloxane P a pour formule générale :
- $\text{---} \text{Y} - (-\text{Si}(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{---O---})_z \text{Si}(\text{R}^1)(\text{R}^2) \text{---} \text{Y} \text{---} \quad (\text{III}')$

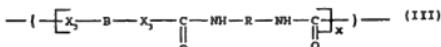
50 dans laquelle :
 Y est un radical divalent hydrocarboné pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;
 R^1 a les mêmes significations que R^1 indiquées dans les revendications 4 et 5 ;
 z est un nombre entier tel que le poids moléculaire moyen mesuré en sommet de pic G.P.C. du segment polysiloxane soit compris entre 300 et 50.000.

9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le polysiloxane P répond à la formule suivante:



10 dans laquelle b représente un nombre entier allant de 1 à 10 et z est un nombre entier tel que le poids moléculaire moyen mesuré en sommet de pic G.P.C. du segment polysiloxane soit compris entre 300 et 50.000.

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que la chaîne est constituée par la répétition d'une séquence $[-\text{N}-]$ de polyuréthane et/ou de polyurée répondant à la formule (III) générale suivante:



dans laquelle :

X₂ représente, séparément ou conjointement, -O- ou -NH-;

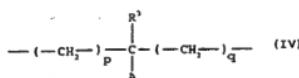
25 R a la même signification indiquée dans la revendication 5;

x est un nombre entier allant de 1 à 10;

les radicaux B, identiques ou différents, sont des radicaux divalents hydrocarbonés non-ioniques ou porteurs d'une charge ionique, positive ou négative.

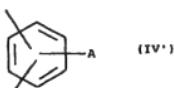
30 11. Utilisation selon l'une des revendications 10, caractérisée en ce que ledit radical B est porteur de groupement(s) présentant une ou des fonction(s) carboxylique(s) et/ou une des fonctions sulfoniques, ledites fonctions carboxyliques et/ou sulfoniques étant neutralisées partiellement ou totalement par une base minérale ou organique.

35 12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée en ce que le radical B répond à la formule (IV):



dans laquelle R³ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₃. A une fonction acide carboxylique (-COOH) ou acide sulfonique (-SO₃H) ou un sel desdites fonctions acides, et p et q, qui peuvent être identiques ou différents, des nombres entiers compris entre 1 et 5.

45 13. Utilisation selon la revendication 12, caractérisée en ce que le radical B répond à la formule (IV'):

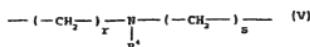


55 dans laquelle A a la signification ci-dessus.

14. Utilisation selon la revendication 10, caractérisée en ce que ledit radical B est porteur de groupements amines

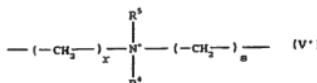
tertiaires, lesdites amines tertiaires étant, partiellement ou totalement, soit neutralisées par une base minérale ou organique, soit quaternisées, soit bétainisées.

15. Utilisation selon la revendication 14, caractérisée en ce que le radical B répond à la formule (V) suivante :



10 dans laquelle R^4 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en $\text{C}_1\text{-C}_4$, et r et s deux nombres entiers, identiques ou différents, qui peuvent être compris entre 1 et 10.

16. Utilisation selon la revendication 15, caractérisée en ce que, sous forme neutralisée, quaternisée ou bétainisée, le radical B répond à la formule (V') suivante :

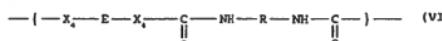


25 formule dans laquelle R^4 a la signification ci-dessus, et R^5 représente soit l'hydrogène (neutralisation) soit un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ ou un cycle aromatique (quaternisation), soit un radical alkyle, linéaire ou ramifié en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ porteur d'un groupe carboxylate ou sulfonate (bétainisation).

30 17. Utilisation selon la revendication 10, caractérisée par le fait que ledit radical B est porteur de groupes non-ioniques choisis parmi les motifs apportés par les α , ω -diols; les α , ω -diamines et les alcoolamines aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques.

35 18. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 10 à 18, caractérisé par le fait qu'il comprend des séquences $-\text{[N]}-$ dans lesquelles figurent un segment B non-ionique et des séquences $-\text{[N]}-$ dans lesquelles figurent un segment B cationique ou anionique.

40 19. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée par le fait que la chaîne est constituée par la répétition d'une séquence $-\text{G}-$: polyuréthane et/ou polyurée comportant des oligomères de polymère organique répondant à la formule suivante :



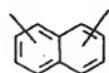
45 dans laquelle :

X^4 représente, séparément ou conjointement, $-\text{O}-$ ou $-\text{NH}-$;

R a la même signification indiquée dans la revendication 5;

50 E est un oligomère d'un polymère organique choisi parmi les polyéthers, les polyesters, les polyester-amides, les polyamides, de poids moléculaire moyen mesuré en sommet de pic G.P.C., compris entre 300 et 70.000 et pouvant contenir des greffons sur la chaîne ou des segments dans la chaîne, porteurs d'une charge ionique, positive ou négative.

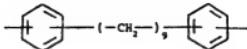
55 20. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 3 à 19, caractérisée en ce que le radical R est choisi parmi les radicaux de formules suivantes :



5

OU

10

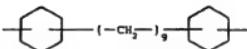


15

OU

20

OU



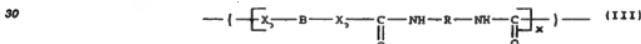
25

dans lesquelles g est un nombre entier compris entre 0 et 3, et h un nombre entier compris entre 1 et 20, de préférence compris entre 2 et 12.

- 30 21. Utilisation dans et pour la fabrication d'une composition cosmétique ou dermatologique d'un pseudo-latex suscep-tible d'être obtenu par un procédé de préparation consistant à utiliser un polycondensat multiséquéncé dont la chaîne est constituée par la répétition d'au moins une séquence {-M-} et d'au moins une séquence de polyuréthane et/ou polyurée {-N-} et/ou {-G-} comportant des groupes cationisables ou anionisables, tel que défini dans l'une quelconque des revendications 2 à 20, à neutraliser, partiellement ou totalement, les groupes cationisables ou anionisables dans un solvant organique volatil ou un mélange de solvants présentant un point d'ébullition inférieur à celui de l'eau, et miscibles ou partiellement miscibles à l'eau; puis à disperser la solution ainsi obtenue dans une solution aqueuse.
- 40 22. Utilisation selon la revendication 21, caractérisée en ce que le taux de neutralisation varie de 10 à 100 % et de préférence de 20 à 100 %.
- 45 23. Composition cosmétique ou dermatologique caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polycondensat séquéncé défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 20.
- 50 24. Composition selon la revendication 26., caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de dispersion aqueuse contenant un pseudo-latex tel que défini dans l'une quelconque des revendications 21 et 22.
- 55 25. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de solution du polycondensat séquéncé polyuréthane et/ou polyurée à greffons siliconés dans un solvant organique; sous forme d'*émulsion* ou de dispersion dans l'eau d'une solution dudit polycondensat dans un solvant organique; ou bien sous forme de solution hydroorganique dudit polycondensat.
- 60 26. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 25, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,5 à 50% en poids de polycondensat séquéncé polyuréthane et/ou polyurée à greffons siliconés ou de pseudo-latex tel que défini dans la revendication 24 par rapport au poids total de la composition.
- 65 27. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 27, caractérisée par le fait qu'elle contient des additifs choisis parmi les corps gras, des solvants organiques, des agents épaisseurs, des adoucissants, des agents anti-mousse, des agents hydratants, des humectants, des agents traitants, des antiperspirants, des agents

alcanisants, des colorants, des pigments, des parfums, des conservateurs, des agents propulseurs, des silicones et/ou des polymères organiques anioniques, non-ioniques ou amphotheres compatibles avec des polyuréthanes ou des polyurées, des filtres solaires UV-A et/ou UV-B.

- 5 28. Produit pour le lavage et/ou le soin et/ou le traitement des cheveux, caractérisé par le fait qu'il est constitué par une composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 27.
- 29. Produit pour le maquillage, caractérisée par le fait qu'il est constitué par une composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 27.
- 10 30. Produit pour le soin de la peau, caractérisée par le fait qu'il est constitué par une composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 27.
- 15 31. Utilisation d'un polycondensat selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 comme agent filmogène ou comme additif d'agent filmogène dans une composition cosmétique ou dermatologique.
- 32. Utilisation d'un pseudo-latex selon l'une quelconque des revendications 21 et 22 comme agent filmogène ou comme additif d'agent filmogène dans une composition cosmétique ou dermatologique.
- 20 33. Procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur ces dernières, une composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 27.
- 34. Polycondensat multiséquéncé polyuréthane et/ou polyurée à greffons polysiloxanes, caractérisé par le fait que la chaîne est constituée par la répétition d'au moins une séquence polyuréthane et/ou polyurée $[-M-]$ comportant un greffon polysiloxane et également :
 - 25 (ii) par la répétition d'une séquence de polyuréthane et/ou polyurée $[-N-]$ répondant à la formule (III) générale suivante :



dans laquelle :

35 X_2 représente, séparément ou conjointement, $-\text{O}-$ ou $-\text{NH}-$;

R est un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylénés de type aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique ;

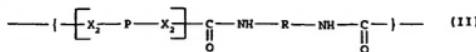
x est un nombre entier allant de 1 à 10 ;

- 40 les radicaux B, identiques ou différents, sont des radicaux divalents hydrocarbonés porteurs de groupes non-ioniques choisis parmi les motifs apportés par les α, ω -diols; les α, ω -diamines et les alcoolamines aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques ; porteurs de groupes anioniques présentant une ou des fonction(s) carboxylique (s) et/ou une des fonctions sulfonyques, lesdites fonctions carboxyliques et/ou sulfonyques étant neutralisées partiellement ou totalement par une base minérale ou organique ou bien porteurs de groupements amines tertiaires, lesdites amines tertiaires étant, partiellement ou totalement, soit neutralisées par une base minérale ou organique, soit quaternisées, soit bétainisées ; et/ou

- 45 (ii) par la répétition d'une séquence de polyuréthane et/ou polyurée $[-G-]$ comportant des oligomères de polymères organiques ; et/ou
- (iii) par la répétition d'une séquence polysiloxane $[-L-]$.

- 50 35. Polycondensat selon la revendication 34, caractérisé par le fait que la chaîne comporte la répétition de séquences polysiloxanes $[-L-]$ répondant à la formule générale (II) suivante :

55



5

dans laquelle :

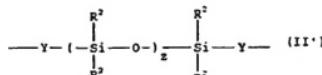
P est un segment polysiloxane,

X₂ représente, séparément ou conjointement -O- ou -NH-,

10 R est un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes de type aliphatic, cycloaliphatic ou aromatique.

36. Polycondensat selon la revendication 35, caractérisé par le fait que le segment polysiloxane P a pour formule générale :

15



20

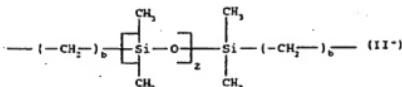
dans laquelle :

Y est un radical divalent hydrocarboné pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;

25 R² a les mêmes significations que R¹ indiquées dans les revendications 6 et 7 ;
z est un nombre entier tel que le poids moléculaire moyen mesuré en sommet de pic G.P.C. du segment polysiloxane soit compris entre 300 et 50.000.

37. Polycondensat selon la revendication 36, caractérisé par le fait que le polysiloxane P répond à la formule suivante :

30



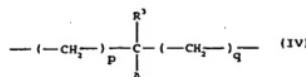
35

dans laquelle b représente un nombre entier allant de 1 à 10 et z est un nombre entier tel que le poids moléculaire moyen mesuré en sommet de pic G.P.C. du segment polysiloxane soit compris entre 300 et 50.000.

40

38. Polycondensat selon la revendication 34, caractérisé en ce que le radical B répond à la formule (IV) :

45

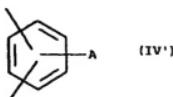
dans laquelle R³ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₃. A une fonction acide carboxylique (-COOH) ou acide sulfonique (-SO₃H) ou un sel desdites fonctions acides, et p et q, qui peuvent être identiques ou différents, des nombres entiers compris entre 1 et 5.

50

39. Polycondensat selon la revendication 38, caractérisé en ce que le radical B répond à la formule (IV') :

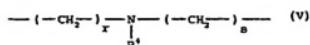
55

5



dans laquelle A a la signification ci-dessus.

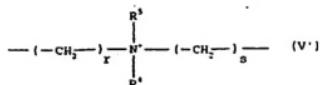
- 10 40. Polycondensat, selon la revendication 34, caractérisé en ce que le radical B répond à la formule (V) suivante :



15

dans laquelle R⁴ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C1-C4, et r et s deux nombres entiers, identiques ou différents, qui peuvent être compris entre 1 et 10.

- 20 41. Polycondensat selon la revendication 34, caractérisé en ce que, sous forme neutralisée, quaternarisée ou bétainisée, le radical B répond à la formule (V') suivante :

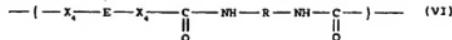


- 25 formule dans laquelle R⁴ a la signification ci-dessus, et R⁵ représente soit l'hydrogène (neutralisation) soit un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₁₀ ou un cycle aromatique (quaternisation), soit un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C₁-C₁₀ porteur d'un groupe carboxylate ou sulfonate (bétainisation).

- 30 42. Polycondensat selon l'une quelconque des revendications 34 à 41, caractérisé par le fait qu'il comprend des séquences $\text{---}[\text{N}]\text{---}$ dans lesquelles figurent un segment B non-ionique et des séquences $\text{---}[\text{N}]\text{---}$ dans lesquelles figurent un segment B cationique ou anionique.

- 35 43. Polycondensat selon l'une quelconque des revendications 34 à 42, caractérisé par le fait que la chaîne est constituée par la répétition d'une séquence $\text{---}[\text{G}]\text{---}$ polyuréthane et/ou polyurée comportant des oligomères de polymère organique répondant à la formule suivante :

40



45

dans laquelle :

X⁴ représente, séparément ou conjointement, -O- ou -NH- ;

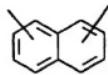
- 50 R est un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylénés de type aliphatic, cycloaliphatic ou aromatique.

E est un oligomère d'un polymère organique choisi parmi les polyéthers, les polyesters, les polyester-amides, les polyamides, de poids moléculaire moyen mesuré en sommet de pic G.P.C., compris entre 300 et 70.000 et pouvant contenir des greffons sur la chaîne ou des segments dans la chaîne, porteurs d'une charge ionique, positive ou négative.

55

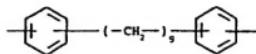
44. Polycondensat selon l'une quelconque des revendications 34 à 43, caractérisé en ce que le radical R est choisi parmi les radicaux de formules suivantes :

5



OU

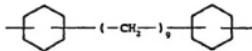
10



15

OU

20



OU

25



dans lesquelles g est un nombre entier compris entre 0 et 3, et h un nombre entier compris entre 1 et 20, de préférence compris entre 2 et 12.

- 30 45. Procédé de préparation d'un pseudo-latex caractérisé par le fait que l'on utilise un polycondensat multiséquenté dont la chaîne est constituée par la répétition d'au moins une séquence $\{-\text{M}-\}$ et d'au moins une séquence de polyuréthane et/ou polyurée $\{-\text{N}-\}$ et/ou $\{-\text{G}-\}$ comportant des groupes cationisables ou anionisables, tel que défini dans l'une quelconque des revendications 34 à 44, que l'on neutralise, partiellement ou totalement, les groupes cationisables ou anionisables dans un solvant organique volatil ou un mélange de solvants présentant un point d'ébullition inférieur à celui de l'eau, et miscibles ou partiellement miscibles à l'eau ; puis que l'on disperse la solution ainsi obtenue dans une solution aqueuse.
- 40 46. Procédé selon la revendication 45, caractérisé en ce que le taux de neutralisation varie de 10 à 100 % et de préférence de 20 à 100 %.
47. Pseudo-latex susceptible d'être obtenu par le procédé de la revendication 45 ou 46.

45

50



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

N° de la demande
EP 96 40 1141

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, dans les parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Ind.Clé)
X	EP-A-0 277 816 (CHISSO CORP) 10 Août 1988 * revendications 1-5 * * page 6, ligne 7 - page 7, ligne 7 * ---	34	C08G18/61 A61K7/48 A61K7/06
A	FR-A-2 645 156 (TOSHIBA SILICONE) 5 Octobre 1990 * revendications 1-4 * * page 5, ligne 24 - ligne 35 * ---	34	
A	EP-A-0 324 946 (DAINICHISEIKA COLOR CHEM ; UKIMA COLOUR & CHEM MFG (JP)) 26 Juillet 1989 * revendications 1-3 * * page 4, ligne 27 - page 5, ligne 48 * * exemples 1-4 * ---	34	
D,A	EP-A-0 636 361 (OREAL) 1 Février 1995 * revendications 1-8,27-34 * -----	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Inclués)
			C08G A61K
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	3 Octobre 1996	Van Puymbroeck, M	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention		
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document cité dans cette catégorie	E : document de brevet antérieur, mais postérieur à la date de dépôt ou après cette date		
A : arrivé par plan technologique	D : cité dans la demande		
O : divulgué au cours	L : cité pour d'autres raisons		
P : document intercalaire	G : membre de la même famille, document correspondant		